

# PATENT ABSTRACT OF JAPAN

Patent Publication No. : JP S 59-14735 B

Date of publication of application: 1984. 4. 5

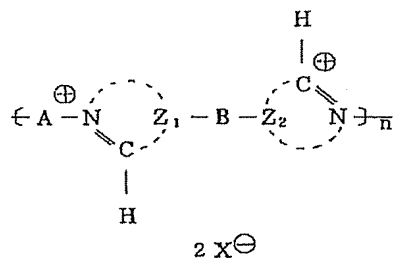
Application No. : JP S 49-115853

Date of filing : 1974. 10. 7

(54) Title: A method for treating a photosensitive material

(57) Abstract:

**Claim 1:** A method for treating a photosensitive material, wherein the photosensitive material is treated in a presence of at least one selected from the polymers represented by the following Chemical Formula 1:



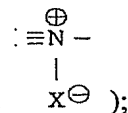
Chemical Formula 1

wherein

A represents C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub> alkylene, alkenyl, arylene, aralkylene, arylenearalkylene, -R<sub>1</sub>COR<sub>2</sub>-, R<sub>3</sub>COR<sub>4</sub>COR<sub>5</sub>-, -R<sub>6</sub>(OR<sub>7</sub>)<sub>m</sub>-, -R<sub>8</sub>COOR<sub>9</sub>OCOR<sub>10</sub>-, -R<sub>11</sub>OCONHR<sub>12</sub>NHCOOR<sub>13</sub>-, -R<sub>14</sub>CONHR<sub>15</sub>NHCOR<sub>16</sub>-;

B represents merely connected bonding, -NHCOR<sub>17</sub>CONH-, or a group selected from A, in which R<sub>1</sub>-R<sub>17</sub> represent C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> alkylene or phenylene, m is an integer of 1-4;

Z<sub>1</sub> and Z<sub>2</sub> are non-metal atom group for producing a 5 or 6 membered ring, (it may be



connected with B in a form of a quaternary ammonium salt

X<sup>⊖</sup> is anion; and

n represents a positive integer.

## ⑫ 特 許 公 報 (B 2) 昭59-14735

⑤ Int.Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公告 昭和59年(1984) 4月5日

G 03 C 5/00

6771-2H

発明の数 1

1/82

7124-2H

B 01 D 19/04

8314-4D

C 09 K 3/16

104

6561-4H

(全12頁)

1

2

## ⑤④ 写真感光材料の処理方法

②① 特 願 昭49-115853

②② 出 願 昭49(1974)10月7日

②③ 公 開 昭51-42535

④③ 昭51(1976) 4月10日

⑦② 発 明 者 村松 敏夫

日野市さくら町1番地 小西六写  
真工業株式会社内

⑦② 発 明 者 永安 浩一

日野市さくら町1番地 小西六写  
真工業株式会社内

⑦② 発 明 者 木村 正幸

日野市さくら町1番地 小西六写  
真工業株式会社内

⑦② 発 明 者 寺田 定次

日野市さくら町1番地 小西六写  
真工業株式会社内

⑦② 発 明 者 間山 正義

日野市さくら町1番地 小西六写  
真工業株式会社内

⑦① 出 願 人 小西六写真工業株式会社

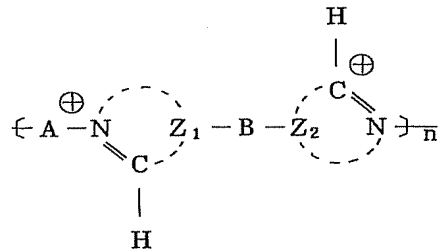
東京都新宿区西新宿1丁目26番2  
号

⑦④ 代 理 人 桑原 義美

## ⑥⑦ 特許請求の範囲

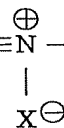
1 下記一般式で示される重合体から選ばれる少なくとも一種の存在下に処理することを特徴とする写真感光材料の処理方法。

一般式

 $2 \text{X}^\ominus$ 

10 〔式中Aは炭素数2乃至18のアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基、アラルキレン基、アリーレンアルキレン基、 $-\text{R}_1 \text{COR}_2-$ 基、 $-\text{R}_3 \text{COR}_4 \text{COR}_5-$ 基、 $-\text{R}_6 \text{COR}_7$ 基、 $-\text{R}_8 \text{COOR}_9 \text{OCOR}_{10}-$ 基、 $-\text{R}_{11} \text{OCONHR}_{12} \text{NHCOOR}_{13}-$ 基、 $-\text{R}_{14} \text{CONHR}_{15} \text{NHCOR}_{16}-$ 基；Bは単なる結合手、 $-\text{NHCOR}_{17} \text{CONH}-$ 基あるいはAから選ばれる基(ただし $\text{R}_1$ 乃至 $\text{R}_{17}$ は炭素数1乃至10のアルキレン基またはフエニレン基で、mは1乃至4の整数を表わす。)； $\text{Z}_1$ 及び $\text{Z}_2$ は

15  $-\text{N}=\text{CH}-$ 基と共に5または6員環を形成する



25 Bに連結していてもよい。)； $\text{X}^\ominus$ はアニオン；nは正の整数を表わす。〕。

## 発明の詳細な説明

本発明は写真感光材料の処理方法に関するものである。

写真感光材料中には各種の界面活性剤が使われていることは周知のとおりであるが、このような写真感光材料を現像処理すると種々の界面活性剤が処理液中に流出し蓄積することによつて泡立ちを生ずるために種々の障害を起すことがある。例えば写真感光材料の現像所における現像、停止、硬膜、脱銀、定着またはこれらの複合処理は補充

3

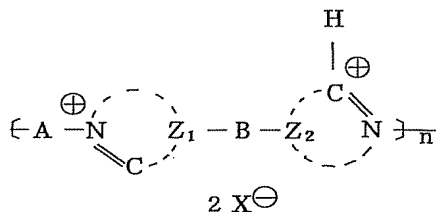
液を注加することにより長時間連続して行われることが多いが、処理液の攪拌が激しい場合には処理液が著しく起泡し、このため隣接浴への処理液の混入、オーバーフローによる浮遊異物の除去不完全など作業上大きな支障をきたす。また泡が写真感光材料の感光乳剤面に附着すると現像ムラ、定着不完全、停止不完全などが起り、いわゆる処理ムラを生ずる。このような欠陥を防止する手段として消泡剤を処理液中に添加することが一般に行われている。

これまでに知られている消泡性物質としては、シリコン系、ポリグリコール系、ポリエーテル系など多くの化合物があるが、一般に消泡効果のすぐれているものは水に不溶または難溶のものが多く、溶媒として水を使用する処理液中に添加した場合、均一に分散することがむずかしい。このため感光乳剤面に附着し、あるいは処理液中に凝集沈殿することによつて消泡効果が低下し、処理ムラや汚染の発生、写真特性の変動などを十分に防止することが困難である。また水溶性の消泡性物質もないではないが、十分な効果をあげるには処理液中にかなり多量に含有させなければならず、このため、かかる処理液で処理された写真感光材料の写真特性を劣化せしめたり、その他写真感光材料に好ましくない影響を与え易く、一方これらの障害を避けるために使用量を少なくすれば十分な消泡効果を得ることができないなど、期待する効果が十分得られないのが実情である。

本発明は、このような実情に鑑み処理液中に容易に溶解し、かつ十分な消泡効果を示し、処理の進行と共にその消泡効果を失わない消泡剤を用いて写真感光材料を処理する方法を提供することを目的とするものである。

本発明者は、広範な探索研究の結果、下記一般式で示される構造を有する重合体が、前記目的に対して有効な特性を具備したものであることを見出した。

一般式



4

〔式中Aは炭素数2乃至18のアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基、アラルキレン基、アリーレンアルキレン基、 $-\text{R}_1\text{COR}_2-$ 基、 $-\text{R}_3\text{COR}_4\text{COR}_5-$ 基、 $-\text{R}_6(\text{OR}_7)_m$ 基、 $-\text{R}_8\text{COOR}_9\text{OCOR}_{10}-$ 基、 $-\text{R}_{11}\text{OCONHR}_{12}\text{NHCOOR}_{13}-$ 基、 $-\text{R}_{14}\text{CONHR}_{15}\text{NHCOR}_{16}-$ 基；Bは単なる結合手、 $-\text{NHCOR}_{17}\text{CONH}-$ 基あるいはAから選ばれる基（ただし $\text{R}_1$ 乃至 $\text{R}_{17}$ は炭素数1乃至10のアルキレン基またはフェニレン基で、mは1乃至4の整数を表わす。）； $\text{Z}_1$ 及び $\text{Z}_2$ は $-\text{N}=\text{CH}-$ 基と共に5または6員環を形成する

に必要な非金属原子群（ $\equiv \text{N}^{\oplus}-$ なる4級塩の形で  

$$\begin{array}{c} \oplus \\ | \\ \text{X}^{\ominus} \end{array}$$

Bに連結していてもよい。）； $\text{X}^{\ominus}$ はアニオン；nは正の整数を表わす。）

すなわち、本発明の目的は、前記一般式で示される重合体から選ばれる少なくとも一種の存在下に写真感光材料を処理する方法において達成された。

本発明の好ましい一実施態様によれば、本発明に係る重合体を写真用各種処理液中に添加含有せしめることにより、写真感光材料を処理する際に生じる消泡を有効に抑制することができる。また従来のこの種の高分子抑泡剤に見られた、処理によつて残滓を生じ、液がにごる、滓がフィルムに付着する欠点も解決できる。そしてその結果、従来の高分子抑泡剤よりも高い濃度で使用することが可能である。

さらにまた本発明の別の実施態様によれば、本発明に係る重合体を写真感光材料中に含有せしめることにより、同様に処理における起泡を抑制することができる。さらにまた本発明に係る重合体を写真感光材料を構成する層、特に好ましくは最外層に適用することにより、感光材料の製造に際して発生する帯電を有効に防止することができる。即ち本発明に係る前記一般式で示される重合体を写真材料に適用すると、従来の帯電防止剤に比較して、経時あるいは湿度に対して安定に表面比抵抗を減ずることが可能であり、かかる効果を有する本発明に係る重合体は、従来知られているこの種の化合物と比較しても、著しく優れた性能を有

5

6

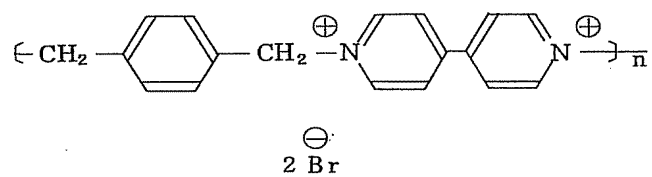
するものである。

※体例を列挙するが、本発明に用いる重合体はこれ

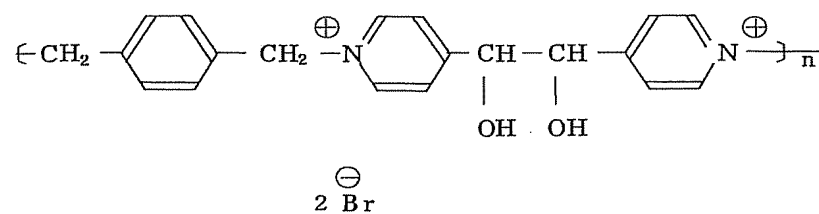
次に前記一般式で示される重合体の体表的な具※

らによつて限定されるものではない。

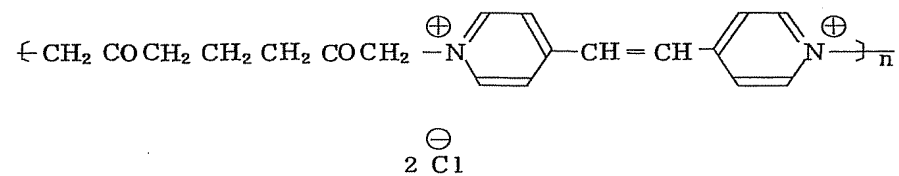
(1)



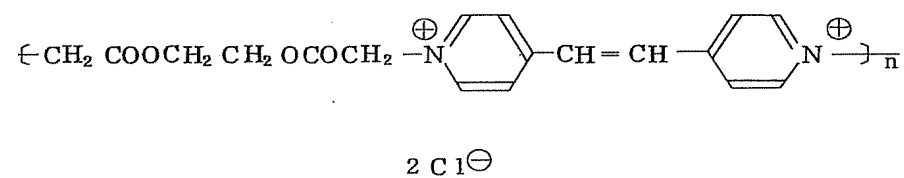
(2)



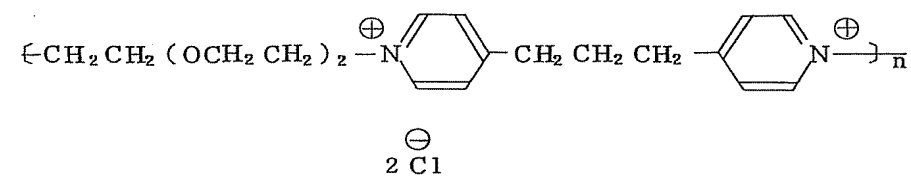
(3)



(4)



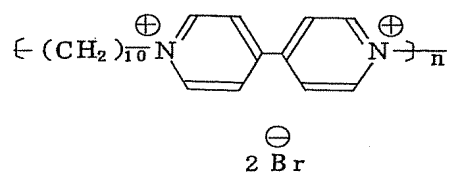
(5)



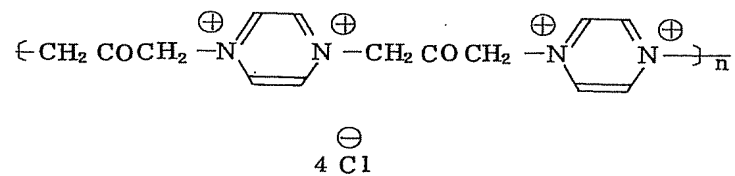
7

8

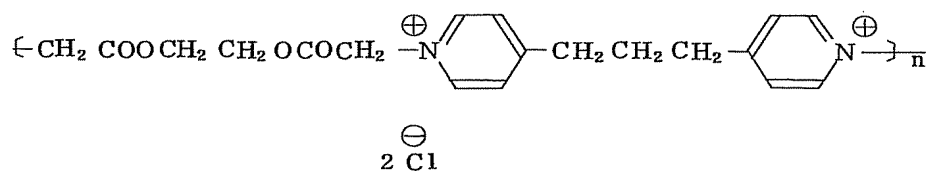
(6)



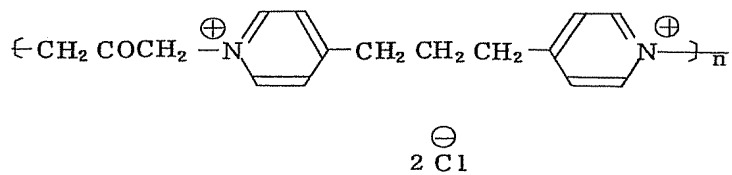
(7)



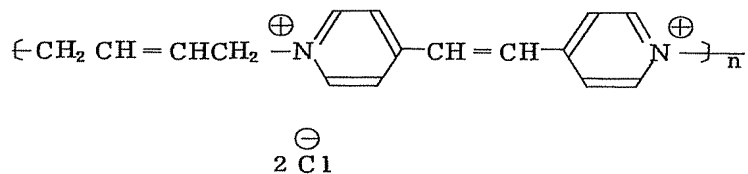
(8)



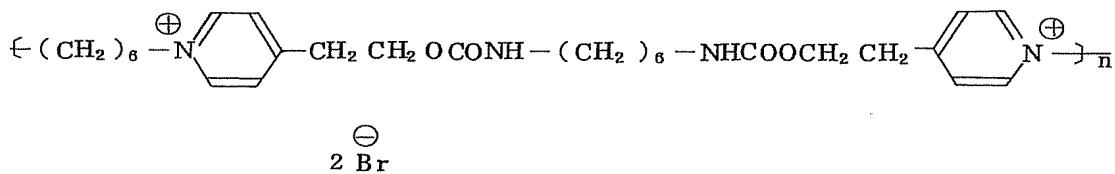
(9)



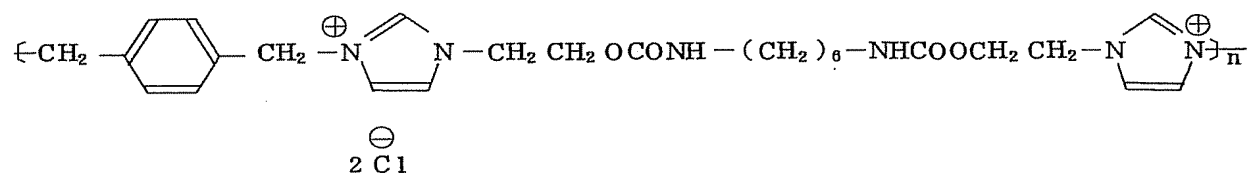
(10)



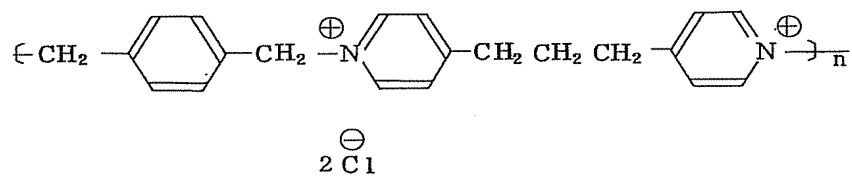
(11)



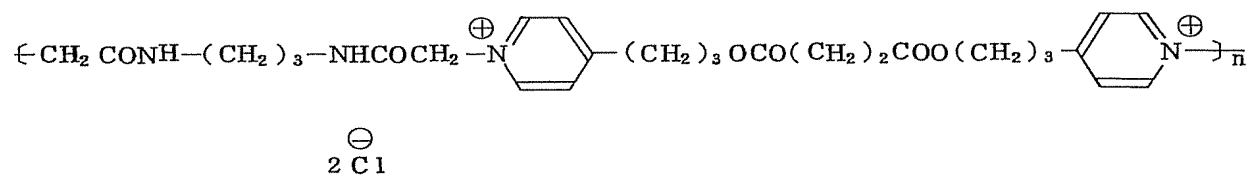
(12)



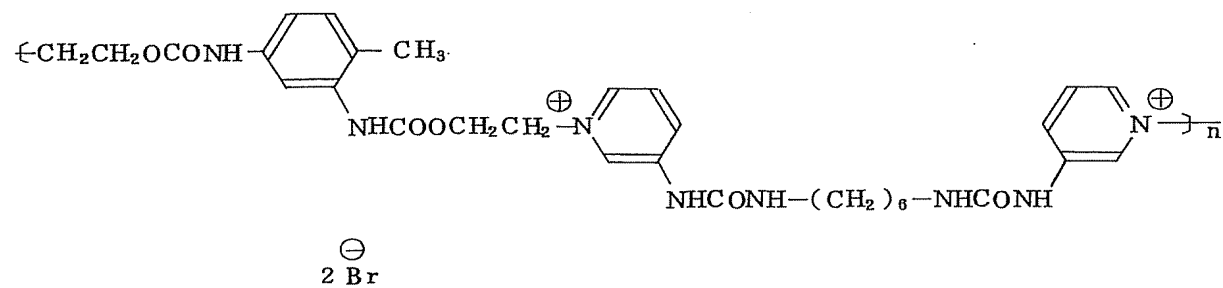
(13)



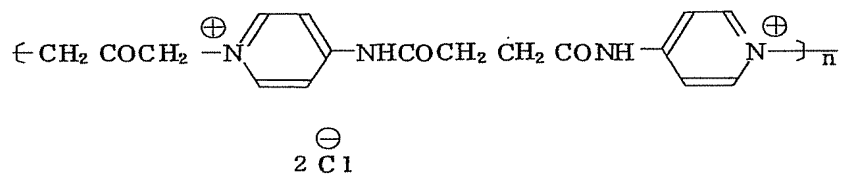
(14)



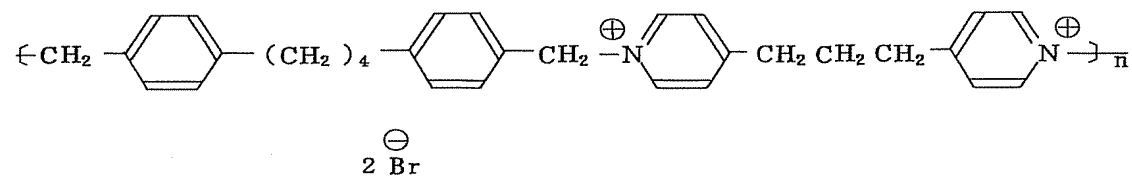
(15)



(16)



(17)



## 11

本発明にかかるこれらの重合体は、例えば2官能性ハライドと2官能性3級アミンを逐次的にメソユトキン反応させ、4級化をともなう重合により合成することができる。

なお、2・4・6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノールの如き多官能性アミンを1部加え部分的に側鎖を有するポリカチオンとして分子量を増した重合体も本発明には有用である。

次に具体的合成例を以下に示す。

## 合成例 1

(例示化合物(2))

$\alpha$ ・ $\beta$ -ジ(4-ピリジル)グリコール 5.4g、パラキシレンプロマイド 6.2g を N・N-ジメチルホルムアミド 500ml に溶解し、70℃ で 25 時間反応せしめた後、生成した固形物をアセトンで洗滌し、減圧下に乾燥して 1.13g の目的物を得た。この化合物 0.5% 濃度の 0.1 モル食塩水 (25.0 ± 0.2℃) における比粘度 ( $\eta_{sp}$ ) は 0.0073 であった。この化合物は元素分析値の測定等により例示化合物(2)である。

元素分析 分子式 ( $C_{20}H_{20}N_2O_2Br_2$ )<sub>n</sub>

	C	H	N	Br
計算値	50.02	4.20	5.83	33.28
分析値	49.83	4.52	5.67	33.05

## 合成例 2

(例示化合物(6))

1・10-ジプロモデカン 1.5g、 $r$ ・ $r$ -ジピリジル 7.8g を N・N-ジメチルホルムアミド 50ml に溶解し、60℃ で 20 時間反応せしめた後、生成した固形物をアセトンで洗滌し、減圧下に乾燥して 2.15g の目的物を得た。この化合物 0.5% 濃度の 0.1 モル食塩水 (25.0 ± 0.2℃) における比粘度 ( $\eta_{sp}$ ) は 0.0285 であった。この化合物は元素分析値の測定等より例示化合物(6)である。

元素分析 分子式 ( $C_{20}H_{28}N_2Br_2$ )<sub>n</sub>

	C	H	N	Br
計算値	52.64	6.18	6.14	34.99
分析値	52.29	6.45	6.01	34.81

## 合成例 3

(例示化合物(8))

ビス(クロルアセチル)エチレングリコール 2.15g、1・3-ジ(4-ピリジル)プロパン 1.98g をメタノール 150ml に溶解し、60℃

## 12

で 20 時間反応せしめた後、減圧下に濃縮し

200ml のエーテル中に加えて沈澱物を得た。これを分離した後アセトンで洗滌し、減圧下に乾燥して 4.03g の目的物を得た。この化合物の 0.5% 濃度の 0.1 モル食塩水 (25.0 ± 0.2℃) における比粘度 ( $\eta_{sp}$ ) は 0.0524 であった。この化合物は元素分析値の測定等より例示化合物(8)である。

元素分析 分子式 ( $C_{19}H_{22}N_2O_4Cl_2$ )<sub>n</sub>

	C	H	N	Cl
計算値	55.21	5.36	6.78	17.16
分析値	54.95	5.67	6.58	16.88

## 合成例 4

(例示化合物(9))

1・3-ジクロロアセトン 1.27g、1・3-ジ(4-ピリジル)プロパン 1.98g を 100ml のメタノールに溶解し、60℃ で 20 時間反応せしめた後、減圧下に濃縮し、200ml のエーテル中に加えて沈澱物を得た。これを分離後アセトンで洗滌し減圧下に乾燥して 3.22g の目的物を得た。この化合物の 0.5% 濃度の 0.1 モル食塩水 (25.0 ± 0.2℃) における比粘度 ( $\eta_{sp}$ ) は 0.0684 であった。この化合物は元素分析値の測定等より例示化合物(9)である。

25 元素分析値 分子式 ( $C_{16}H_{18}N_2OCl_2$ )<sub>n</sub>

	C	H	N	Cl
計算値	59.08	5.58	8.62	21.80
分析値	58.84	5.90	8.39	21.46

## 合成例 5

(例示化合物(12))

1-( $\beta$ -オキシエチル)イミダゾール 2.24g、1・6-ヘキサメチレンジイソシアネート 1.68g を脱水したトルエン 200ml 中で 100℃ で 8 時間反応せしめた後、減圧下に濃縮し、N・N-ジメチルホルムアミド 200ml 中に加え、引き続きパラキシレンクロライド 1.75g を加え 70℃ で 20 時間反応せしめた後、減圧下に濃縮し 200ml のエーテル中に加えると、沈澱物を得られた。これを分離した後アセトンで洗滌し減圧下に乾燥して 5.13g の目的物を得た。この化合物の 0.5% 濃度の 0.1 モル食塩水 (25.0 ± 0.2℃) における比粘度 ( $\eta_{sp}$ ) は 0.0025 であった。この化合物は元素分析値の測定等より例示化合物(12)である。

13

元素分析値 分子式 ( $C_{26}H_{36}N_6O_4Cl_2$ )<sub>n</sub>

	C	H	N	Cl
計算値	55.02	6.39	14.81	12.49
分析値	54.85	6.81	14.22	12.01

合成例 6

(例示化合物(4))

1・3-ジ-N・N'クロロアセチルアミノプロパン 2.7g、コハク酸-ジ-4-ピリジニルプロピルエステル 3.56g を N・N-ジメチルホルムアミド 500ml 中で 60℃ 25 時間反応せしめた後、減圧下に濃縮し 300ml のエーテル中に加え沈澱物を得た。これを分離した後アセトンで洗滌し減圧下に乾燥して 5.2g の目的物を得た。この化合物の 0.5% 濃度の 0.1 モル食塩水 (25℃ ± 0.2℃) における比粘度 ( $\eta_{sp}$ ) は 0.0132 であつた。この化合物は元素分析値の測定等より例示化合物(4)である。

元素分析 分子式 ( $C_{27}H_{36}N_4O_6Cl_2$ )<sub>n</sub>

	C	H	N	Cl
計算値	55.57	6.22	9.60	12.15
分析値	55.21	6.55	9.28	11.91

合成例 7

(例示化合物(6))

1・3-ジクロロアセトン 1.27g、N・N'-4-ピリジニルコハク酸アミド 2.7g を N・N-ジメチルホルムアミド 200ml に溶解し、60℃ で 20 時間反応せしめた後、減圧下に濃縮し 200ml のエーテル中に加えて沈澱物を得た。これを分離した後アセトンで洗滌し減圧下に乾燥して 3.95g の目的物を得た。この化合物の 0.5% 濃度の 0.1 モル食塩水 (25℃ ± 0.2℃) における比粘度 ( $\eta_{sp}$ ) は 0.0087 であつた。この化合物は元素分析値の測定等より例示化合物(6)である。

元素分析 分子式 ( $C_{17}H_{18}N_4O_3Cl_2$ )<sub>n</sub>

	C	H	N	Cl
計算値	51.40	4.57	14.10	17.85
分析値	51.06	4.90	13.97	17.47

合成例 8

1・3-ジクロロアセトン 1.27g、1・3-ジ-4-ピリジニルプロパン 1.98g および 2・4・6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール 0.265g を 200ml の N・N-ジメチルホルムアミドに溶解し 60℃ で 20 時間反応せしめた後生成した固形物をアセトンで洗滌し、減圧下に乾

14

燥して 3.25g の目的物を得た。 $\eta_{sp} = 0.2365$  この化合物は例示化合物(2)の合成時に第 3 成分として 3 官能性アミンを 1 部加えたものであるが、例示化合物(2)より大巾に高分子化されている。

なお、本発明において使用する重合体は、ハロゲンイオンをアニオンとするものが合成法上得易いが、これをさらに他の有機または無機のアニオンに置換することも容易であり、これを用いても同様に本発明の目的とする効果を得ることができる。例えば弗素で置換されたアルキル基を含むカルボン酸もしくはスルホン酸などをアニオンとするものは有効であり、またこれらのアニオンを共存させてもよい。

また本発明には、例えば 2・4・6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノールの如き多官能性アミンを用いることにより、部分的に側鎖を有する重合体も有効であり、本発明はこれらをも包含するものである。

本発明に使用する上記の如き重合体は、その目的から明らかなように処理浴中に蓄積される発泡性物質の量に比例して処理浴中に存在せしめるのが好ましい。

本発明においては、本発明に係る重合体を写真用各種処理液中に添加含有せしめることによつて目的とする効果が奏されるが、適要できる処理液としては、白黒およびカラー写真感光材料の前硬膜液、中和液、現像液、停止液、硬膜液、漂白液、定着液などの各種処理液および一浴現像定着液、漂白定着液などの複合液を挙げることができる。上記重合体をこれらの液に添加する方法としては、直接処理液に添加してもよく、また処理剤キット中に添加してもよい。

その際、重合体の処理液への添加量には、特に制限はないが、処理液 1ℓ 当り 0.005~0.5g で写真性能上何らの障害を生じることなしに、実質上の障害となるような泡の発生を十分防止することができる。

本発明の方法が適用される処理形態としてはシネ式長尺現像、リール巻現像、スプレー式現像などの全ゆる形態の現像処理が挙げられる。また処理液の攪拌方法としては液循環、機器による攪拌、窒素または空気などの気泡通入、液の噴射、写真感光材料の移動振動、回転など一般に行われてい

る全ての方法が含まれる。

また本発明において、前記一般式で示される重合体を写真感光材料中に含有せしめるには、これらの重合体を単独もしくは2種以上を混合して適当な溶媒、例えば水、有機溶媒もしくはこれらの混合溶媒に溶解し、またはゼラチン水溶液に溶解もしくは分散して0.01~10%程度の溶液を調整し、この溶液を写真感光材料の表面に被着含有せしめるのが最も簡便である。

被着する手段としては、例えば、塗布、噴霧、浸漬など全ゆる手段が適用できる。重合体の被着量は、写真感光材料の種類や用途、あるいは支持体であるプラスチックフィルムの種類等によつて異なり特に制限はないが、一般には1平方メートル当り3~300mgを被着含有せしめることによつて本発明の目的とする抑泡効果および十分な帯電防止効果が奏される。

重合体をプラスチックフィルムに被着せしめるには、上記のように重合体の溶液およびゼラチン分散液もしくは溶液を用いるほかに重合体を誘導体ゼラチンポリビニルアルコール、コロイド状アルブミン、セルロース誘導体等の適当な結合剤中に溶解もしくは分散せしめ、これを写真感光材料もしくはプラスチック支持体上に塗布して設層することもできる。これらの重合体を含有する層中にはさらに必要に応じて他のカチオン性重合体、可塑剤、酸化防止剤、着色剤、マツト剤など、写真感光材料に通常用いられる種々の添加薬品を含有させることができる。

本発明に係る重合体を写真感光材料中に存在せしめた場合には、前述の如く抑泡効果のみならず、感光材料の帯電を有効に防止できるが、その際重合体は感光材料を構成するいずれの層に添加含有せしめられていても本発明の効果は奏されるが、抑泡効果と帯電防止効果を同時にかつ十分有効に奏させるためには、重合体は写真感光材料の最外層、例えば保護層あるいはバッキング層に添加含有せしめるのが望ましい。また帯電防止性能が重視される場合には、感光材料の最外層のみならず下引層の表面に被着含有せしめることも好ましいことである。

本発明が適用し得る写真感光材料用の支持体は、例えば三酢酸セルロースフィルム、ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステルフィルム、ポ

リカーボネートフィルム、ポリスチレンフィルム、ポリオレフィンフィルムなどであり、さらにこれらのフィルムを構成基材として他の層を設けた複合材料としてのプラスチックフィルムである。

本発明を適用した写真感光材料は、卓越した帯電防止性能を有し、低湿度における帯電防止性能の低下が少ない優れた帯電防止特性を有するのみならず、写真性能になんらの悪影響も生じない。

本発明の方法が適用できる感光材料としては、白黒およびカラーのネガフィルム、ならびに反転ポジフィルム、または印画紙などの通常の処理過程で処理されるものの他に、拡散転写法、直接反転法、銀色素漂白法、安定化法などによる各種の感光材料が含まれる。

次に試験例および実施例を挙げて、本発明に使用する重合体の消泡性および帯電性について具体的に説明する。

#### 試験例 1

下記処方(I)で示されるカラーフィルム用現像液および下記処方(II)で示される停止定着液に、写真感光材料から流出する起泡性界面活性剤に相当する化合物として界面活性剤A(ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム)および界面活性剤B(ブチルフエノキシポリエチレングリコールスルホン酸)を添加し、さらに消泡剤として例示化合物(2)、(6)、(8)、比較化合物A〔ポリトリメチル(ビニルオキシメチル)アンモニウム-P-トルオールスルホネート(平均分子量50000)〕および比較化合物B〔ポリ-4-ビニル-N-アセトニトリルピリジニウムブロマイド(平均分子量30000)〕を添加して下記第1表に示される処方の試料8種を調整し、振盪法によりそれぞれの液の起泡度を測定した。

#### 処方(I)

水	800 ml
ベンジルアルコール	3.8 ml
ヘキサメタリン酸ナトリウム	2.0 g
亜硫酸ナトリウム(無水)	2.0 g
炭酸ナトリウム(1水塩)	50.0 g
臭化カリウム	1.0 g
水酸化ナトリウム(10%水溶液)	5.5 ml

17

18

4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-(メチルスルホンアミドエチル)-アニリン 3/2 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
1 水塩

水を加えて

処方Ⅲ

水

5.0 g

1 ℓ

600 ml※

※チオ硫酸ナトリウム(5水塩)

亜硫酸ナトリウム(無水)

氷酢酸

5 カリ明ばん

水酸化ナトリウム

水を加えて

100 g

10 g

20 ml

10 g

7.5 g

1 ℓ

第 1 表

試料番号 処方	1	2	3	4	5	6	7	8
処方Ⅰ	1 ℓ	1 ℓ	1 ℓ	1 ℓ	1 ℓ	—	—	—
処方Ⅱ	—	—	—	—	—	1 ℓ	1 ℓ	1 ℓ
界面活性剤 A (1%水溶液)	0.5 ml	0.5 ml	0.5 ml	1.5 ml	1.5 ml	—	—	—
界面活性剤 B (1%水溶液)	—	—	—	—	—	3 ml	3 ml	3 ml
消泡剤 (1%水溶液)	—	例示(2) 0.1 ml	比較化合物 A 0.5 ml	—	例示(6) 0.5 ml	—	例示(8) 1 ml	比較化合物 B 1 ml

適用した振盪測定方法は、表面を清浄にした内径 20 mm の試験管に試料液 20 ml を採取し密栓し、25 10 秒間に 30 回 2.5 cm の上下動を行い、10 秒、30 秒、60 秒、120 秒後の泡高を測定するものであり、その測定結果は第 2 表の如くであった。

第 2 表

試料番号	振盪起泡後の時間(秒)			
	10	30	60	120
1	泡高 20 mm	泡高 14 mm	泡高 12 mm	泡高 12 mm
2	0 mm	—	—	—
3	12 mm	10 mm	9 mm	8 mm
4	33 mm	33 mm	30 mm	29 mm
5	0 mm	—	—	—
6	25 mm	21 mm	18 mm	17 mm
7	0 mm	—	—	—
8	10 mm	8 mm	7 mm	7 mm

第 2 表から明らかなように、例示化合物(2)、(6) および(8)を添加した試料の泡立ちは少なく、またその泡も極めて急速に消滅し、さらに液面に滓が生じることもなかった。なお、例示化合物 A および比較化合物 B を添加した試料においても消泡効果は認められるが、本発明の例示化合物を添加した試料に較べるとその効力は小さく、且つ液面や試験管に滓が生じた。

#### 試験例 2

第 3 表に示す如く、カチオン性帯電防止剤各々 0.3 g をメタノール 70 ml、アセトン 30 ml の混合溶媒に溶かし、三酢酸セルロースフィルムに同一条件で塗布乾燥して帯電防止された三酢酸セルロースフィルムを得た。

各々の試料につき 25℃ で 55%RH および 20%RH に十分調湿しそれらの表面比抵抗を測定した。その結果を第 3 表に示す。

第 3 表

試料	用いた帯電防止剤	表面比抵抗 $\Omega$	
		55%RH	20%RH
イ	ポリ-4-ビニルピリジンのクロロアセトン付加4級塩	$5 \times 10^9$	$6 \times 10^{11}$
ロ	ポリ-ビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロライド	$3 \times 10^8$	$4 \times 10^{10}$
ハ	ポリ-ジエチルアミノエチルメタクリレートのジメチル硫酸付加4級塩	$8 \times 10^8$	$9 \times 10^{11}$
ニ	例示化合物(2)	$4 \times 10^8$	$2 \times 10^9$
ホ	例示化合物(8)	$8 \times 10^8$	$5 \times 10^9$
ヘ	例示化合物(12)	$3 \times 10^{10}$	$4 \times 10^{11}$
ト	例示化合物(14)	$5 \times 10^9$	$3 \times 10^{10}$

以上のように本発明にかかる化合物を加工した試料ニ、ホ、ヘ、トの表面比抵抗は何れも比較試料イ、ロ、ハに比べはるかに湿度への依存が小さくなっていることがわかる。

## 実施例 1

窒素ガス通気攪拌方式のハンガー自動現像機2台を用い、一方の現像液槽に前記処方(I)で示されるカラーフィルム用現像液を入れ、他方の現像液槽には処方(I)1ℓにつき例示化合物(6)の1%水溶液0.5mlを添加したカラーフィルム用現像液を入れた。その他、両方の現像機の停止液槽、硬膜液槽、漂白液槽および定着液槽には、それぞれ同一処方の処理液を入れ、それぞれの現像液でカラーフィルムを連続的に処理したところ、処方(I)を用いた現像液は次第に泡立つようになり、処理されたカラーフィルムに現像ムラを生ずるようになったが、例示化合物(6)を添加した現像液は長時間連続して処理を行なっても泡立ちはほとんど生ぜず、また滓が浮いてくることもなく、常に良好な現像を行なうことができた。

なお、各処理液の濃度は補充により常時変化しないように調整した。

## 実施例 2

白黒印画紙用自動現像機2台を用い、それぞれの現像液槽にアルカリ剤として炭酸ナトリウムを含む下記処方(II)で示される白黒印画紙用現像液を入れ、続く停止定着液槽には、それぞれ前記処方(II)で示される停止定着液および処方(II)1ℓにつき例示化合物(8)の0.5%水溶液0.5mlを添加した停止定着液を入れた。その他両方の現像機の安定液槽には同一処方の処理液を入れ、それぞれの現像機で白黒印画紙を多量に処理したところ、処方(II)を用いた停止定着液は、印画紙と共に持ち込まれる現像液中の炭酸ナトリウムの分解による炭酸ガスの発生のため著しく起泡し、この泡が隣接する現像液槽にまで侵入して印画紙の現像性能を悪化させた。これに対し、例示化合物(8)を添加した停止定着液には泡立ちが殆んど認められず、現像処理を行なう上でなんらの支障も生じなかった。

## 処方(II)

20	水	800	ml
	亜硫酸ナトリウム	40	g
	1-フェニル-3-ピラゾリドン	0.2	g
	ハイドロキノン	5	g
25	炭酸ナトリウム(1水塩)	30	g
	臭化カリウム	0.01	g
	ベンツトリアゾール	0.01	g
30	水を加えて	1	ℓ

なお、この時点で両現像機からそれぞれの停止定着液の一部を採取し、試験例で示したと同様の振盪測定法により起泡度を測定したところ、第4表の如き結果を得た。

第 4 表

停止定着液	振盪起泡後の時間(秒)		
	10	30	60
処方(II)	泡高 14 mm	泡高 11 mm	泡高 9 mm
例示化合物(8)を添加した処方(II)	1 mm	0 mm	—

第4表からも明らかなように、本発明に係る例示化合物(8)を添加した停止定着液の起泡度は、処方(II)の停止定着液のそれに比較して、著しく小さいことがわかる。

#### 実施例 3

例示(2)の重合体5gをメタノール350mlに溶かし、アセトン650mlを加えて得た溶液(A)を25ml/m<sup>2</sup>(200mg/m<sup>2</sup>)の割合で三酢酸セルロースフィルム(I)の一方の面に塗布乾燥し、帯電防止された三酢酸セルロースフィルム(II)を得た。フィルム(I)の表面比抵抗は25℃、50%RHにおいて10<sup>15</sup>Ω以上であつた。これに対しフィルム(II)の処理された面の表面比抵抗は同条件下で3×10<sup>85</sup>Ωであつた。

#### 実施例 4

二酢酸セルロース2gをアセトン600mlに溶かし、メタノール400mlを加え、これに粒径0.1～1μの二酸化珪素粒子1gを分散して得た液(B)を、20ml/m<sup>2</sup>の割合で三酢酸セルロースフィルム(I)の一方の面に塗布乾燥し、中間層を有する三酢酸セルロースフィルム(III)を得た。次いで例示(6)の重合体(合成例2で製造した重合体)1gをメタノール700mlに溶かし、アセトン300mlを加えて得た溶液(C)を20ml/m<sup>2</sup>(20mg/m<sup>2</sup>)の割合でフィルム(III)の中間層の上に塗布乾燥して帯電防止された三酢酸セルロースフィルム(IV)を得た。フィルム(IV)の処理された面の表面比抵抗は実施例1と同条件下で1×10<sup>11</sup>Ωであつた。これに対しフィルム(III)の表面比抵抗は同条件下で10<sup>15</sup>Ω以上であつた。

#### 実施例 5

例示(8)の重合体(合成例3で製造した重合体)3gとレゾルシノール50gをメタノール1000mlに溶かして得た溶液(D)を15ml/m<sup>2</sup>(8mg/m<sup>2</sup>)の割合でポリエチレンテレフタレートフィルム(V)の一方の面に塗布乾燥し、帯電防止されたポリエチレンテレフタレートフィルム(VI)を得た。フィルム(VI)の処理された面の表面比抵抗は実施例3と同条件下で3×10<sup>10</sup>Ωであつた。これに対しフィルム(V)の表面比抵抗は同条件下で10<sup>15</sup>Ω以上であつた。

#### 実施例 6

アセトン400mlとメタノール600mlの混合液に粒径0.1～1μの二酸化珪素粒子0.1gを分

散して得た液(E)を実施例3における帯電防止された三酢酸セルロースフィルム(II)の処理された面の上に塗布乾燥して、表面を粗面化した密着性のない帯電防止された三酢酸セルロースフィルム(VII)を得た。このフィルムの帯電防止性能は(II)と同様であつた。

#### 実施例 7

実施例4における溶液(C)にステアリル磷酸酸性エステルトリエチルアミン塩0.1gを加えて得た溶液(F)を実施例4における溶液(C)の代りに中間層を有する三酢酸セルロースフィルム(III)の中間層の上に塗布乾燥して滑り性の適切な帯電防止された三酢酸セルロースフィルム(VIII)を得た。このフィルムの帯電防止性能は(IV)と同様であつた。

#### 15 実施例 8

実施例4における溶液(C)の代りに例示(6)の重合体0.5gとポリ-1-ビニル-3-メチルイミダゾリウムパラトルオールスルホネート1gとをメタノール700mlに溶かし、アセトン300mlを加えて得た溶液(G)を、中間層を有する三酢酸セルロースフィルム(III)の中間層の上に塗布乾燥して帯電防止された三酢酸セルロースフィルム(IX)を得た。フィルム(IX)の処理された面の表面比抵抗は実施例3と同条件下で3×10<sup>9</sup>Ωであつた。これに対し、ポリ-1-ビニル-3-メチルイミダゾリウムパラトルオールスルホネート1gのみをメタノール700mlに溶かし、アセトン300mlを加えて得た溶液(H)を、フィルム(III)の中間層の上に塗布乾燥して得たフィルム(X)の処理された面の表面比抵抗は同条件下で1×10<sup>14</sup>Ωであつた。

#### 実施例 9

実施例3、4、5、6、7および8における帯電防止されたフィルム(II)、(IV)、(V)、(VII)、(VIII)および(IX)の帯電防止処理を行わない面、フィルム(I)、(V)および(X)の一方の面、ならびにフィルム(III)の中間層を有しない面にそれぞれ常法に従つて下引処理を施したのち高感度ハロゲン化銀写真乳剤を塗布し乾燥して写真感光材料を製造した。

これらの写真感光材料を25℃、50%RHで24時間調湿し、同一空調条件下で未露光試料を塩化ビニル製丸棒で摩擦後、通常の現像処理を行ないスタチックマークの発生状況を観察した。

その結果、帯電防止処理を施さないフィルム(I)、(III)、(V)および(X)を基材とした写真感光材料には、

いずれもマスチックマークの発生が極めて多く認められたのに対し、帯電防止処理を施したフィルム(II)、(IV)、(VI)、(VII)、(VIII)および(X)を基材とした写真感光材料にはいずれもスタチックマークの発生は認められなかった。

なお、それぞれの写真感光材料を現像する際に窒素ガス攪拌方式の現像槽を具備した自動現像機を使用したところ、フィルム(I)、(III)、(V)および(X)を基材とした写真感光材料を処理した時には現像槽中の現像液が泡立ち槽から液が溢流する支障を生じたが、フィルム(II)、(IV)、(VI)、(VII)、(VIII)および(X)を基材とした写真感光材料を処理した時には、現像液はほとんど泡立たず、泡による支障を生じなかったのみならず、液面に滓が浮くこともなかった。また、それぞれの感光材料の写真特性はいずれも同一であり、帯電防止処理に用いた重合体の

写真性能に及ぼす悪影響は認められなかった。

#### 実施例 10

ポリエチレンテレフタレートフィルム(V)の両面を常法により下引し、さらにその各々の面にハロゲン化銀写真乳剤を塗布し、さらに保護のためのゼラチン液を塗布し、乾燥して両面に感光層を有する写真感光材料(XI)を得た。次いで例示(2)の重合体(合成例5で製造した重合体)1.5gを1000mlのメタノールに溶かして得た溶液(J)を写真感光材料(XI)の両面に $12\text{ ml/m}^2$  ( $18\text{ mg/m}^2$ )の割合で塗布乾燥して、両面を帯電防止した写真感光材料(XII)を得た。写真感光材料(XI)及び(XII)を使用してそれぞれX線撮影を行ない、次いで現像してスタチックマークの発生を観察したところ、(XI)にはスタチックマークが認められたが、(XII)にはスタチックマークの発生は認められなかった。